

**ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND ETHYLENE TRIMERIZATION METHOD USING THE SAME**

**Publication number:** JP2002233764

**Publication date:** 2002-08-20

**Inventor:** YOSHIDA OSAMU; YAMAMOTO TOSHIHIDE; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

**- International:** *B01J31/22; C07B61/00; C07C2/32; C07C11/107; C07B61/00; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/22; C07C2/32; C07C11/107*

**- European:**

**Application number:** JP20010285188 20010919

**Priority number(s):** JP20010285188 20010919; JP20000374700 20001205

**Report a data error here**

**Abstract of JP2002233764**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently and highly selectively produce 1-hexene from ethylene.

**SOLUTION:** The ethylene trimerization catalyst comprises an amine compound and/or amido compound, a chromium complex of the formula (1);  $\text{ACrB}_n$  (in the formula, (n) denotes an integer of 1-3; A denotes a neutral multidentate ligand having a tripodal structure; Cr is chromium; and B denotes one or more substances selected from the group consisting of hydrogen atom, a halogen atom, a straight or branched chain alkyl group.) and coordinated with the neutral multidentate ligand having the tripodal structure, and an alkylaluminoxane. Alternatively, the catalyst further comprises an alkyl-containing compound. Ethylene trimerization is carried out using the catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-233764

(P2002-233764A)

(43) 公開日 平成14年8月20日(2002.8.20)

|                          |       |               |                        |
|--------------------------|-------|---------------|------------------------|
| (51) IntCl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | 特コード <sup>7</sup> (参考) |
| B 0 1 J 31/22            |       | B 0 1 J 31/22 | Z 4 G 0 6 9            |
| C 0 7 C 2/32             |       | C 0 7 C 2/32  | 4 H 0 0 6              |
| 11/107                   |       | 11/107        | 4 H 0 3 9              |
| // C 0 7 B 61/00         | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0                  |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-285188(P2001-285188)

(22) 出願日 平成13年9月19日(2001.9.19)

(31) 優先権主張番号 特願2000-374700(P2000-374700)

(32) 優先日 平成12年12月5日(2000.12.5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市関成町4500番地

(72) 発明者 吉田 純

三重県桑名市新西方5-304

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目6-1

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂町368-1

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3丁目4-1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 アミン化合物およびまたはアミド化合物と、下式(1)



(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アミン化合物および／またはアミド化合物と、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンからなるエチレンの三量化触媒。

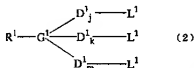
【請求項2】アミン化合物またはアミド化合物と、下記一般式(1)



(式中、nは1～3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Crはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1～10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒。

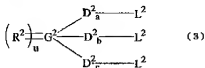
【請求項3】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

【化1】



(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D<sup>j</sup>はそれぞれ独立して置換基を有しているもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、Gは炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【化2】



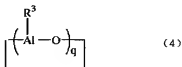
(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>a</sup>はそれぞれ独立して置換基を有しているもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素原子またはリン原子、R<sup>2</sup>は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子であることを特徴

とする請求項1および2に記載のエチレンの三量化触媒。

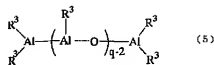
【請求項4】三脚型構造を有する中性の多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることを特徴とする請求項1～3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】アルキルアルミノキサンが、下式(4)および／または(5)

【化3】



【化4】



(ここで、R<sup>3</sup>は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、qは2～60の整数である。)で表されることを特徴とする請求項1～4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル基含有化合物が、下記一般式(6)



(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数6～10のアリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項2～5に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】アミン化合物および／またはアミド化合物が、水素以外で置換された3置換の窒素原子を1個以上有し、かつ3～30個の炭素原子を有する化合物であることを特徴とする請求項1～6に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項8】請求項1～7のいずれかに記載のエチレンの三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造するエチレ

ンの三量化触媒、およびその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドおよびドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物およびハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物および酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシンおよび/またはスチビとの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリズ（ピラゾリル）レートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点があった。特開平6-239920号公報に記載の方法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後は着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の化合物群の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物（即ちマレイミド）を用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いいため触媒調製が煩雑であり、入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0005】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、実験データの再現性が乏しい。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題がある。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、ポリエチレンの生成が多いばかりか、オリグマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点がある。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたもの

であり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いの容易なエチレンの三量化触媒、およびこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、アミン化合物および/またはアミド化合物の存在下で、特定の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高い活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、アミン化合物および/またはアミド化合物存在下において、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させるエチレンの三量化触媒およびそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0010】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)

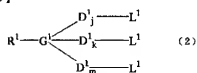


(式中、nは1〜3の整数である。Aは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、C、rはクロム原子、Bは水素原子、ハロゲン原子、および炭素数1〜10の直鎖もしくは分岐状のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を用いられる。

【0011】ここで、クロム錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0012】

【化5】

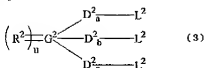


(式中、j、k、mはそれぞれ独立して0〜6の整数である。D<sup>j</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>1</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>1</sup>は炭素またはケイ素、R<sup>1</sup>は水素原

子、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0013】

【化6】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D<sup>2</sup>はそれぞれ独立して置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L<sup>2</sup>はそれぞれ独立して周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G<sup>2</sup>は窒素原子またはリン原子、R<sup>2</sup>は酸素原子またはイオウ原子を表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0014】上記一般式(2)および(3)において、D<sup>1</sup>およびD<sup>2</sup>としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0015】一般式(2)および(3)において、L<sup>1</sup>およびL<sup>2</sup>で示される周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、2,6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基類、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基類、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0016】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ビラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられ

る。

【0017】一般式(2)におけるR<sup>1</sup>は特に限定されるものではないが、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンシル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類、またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基類が挙げられる。

【0018】上記一般式(2)および(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1,1,1-トリス(メトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(メトキシメチル)プロパン、1,1,1-トリリス(メトキシメチル)ブタン、1,1,1-トリリス(エトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(プロポキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ブトキシメチル)エタン、1,1,1-トリリス(フェノキシメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1,1,1-トリリス(メチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ブチルチオメチル)エタン、1,1,1-トリリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1,1,1-トリリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1,1,1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン、1,1,1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0019】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-プロピル-2-フリル)メタン、1,1,1-トリフリルエタン、トリフリルアセン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ三座配位子類、トリ(1-ピラゾリル)メタン、トリ(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリ(3,5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、トリ(3,5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタン、1,1,1-トリリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1,1,1-トリリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1,1,1-トリリス(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリ(2-ピリジル)メタン、トリ(6-メチル-2-ピリジル)メタン、トリ(2-ピリジル)アミン、トリ(2-ピリジル)ホスフィン、トリ(2-ピリジル)ホスフィンオキシド、トリ(2-ピリジル)ヒド

ロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 4, 5-トリメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-4-n-ブチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、1-メチル-トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチル-トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン、メチル-トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタン、メチル-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-トリル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-(4-アニル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-アロピル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-メチル-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

【0020】本発明において、上記一般式(1)のBで用いられるハロゲン原子は特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。また、直鎖もしくは分岐状のアルキル基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基またはフェニル基等が挙げられる。

【0021】上記一般式(1)で示されるクロム錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(メトキシメチル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(プロキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリフルオロメタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(II

I)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジエチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メチル-メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(2-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(4-ピリジル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-フェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-トリル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-(3-アニル)-5-メチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ヒドリド)ジクロライド(II)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(ベンジル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロム(エチル)ジクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリベンジル(III)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)エタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-イソプロピル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3-エチル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(2-ピリジル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンクロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0022】これらのうち触媒活性の面から、一般式(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、複素環系を持つ含窒素三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくはトリス(3-(4-トリル)-1-ビラゾリル)メタン、トリス(3-フェニル

ー１－ピラゾリル)メタン、トリス(３，５－ジメチルー１－ピラゾリル)メタン、トリス(３－フェニルー５－メチルー１－ピラゾリル)メタン、トリス(３－(２－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタン、トリス(３－(３－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタン、トリス(３－(４－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタンが用いられる。また、Ｂとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体としては、３－(４－トリル)ー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３－フェニルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３，５－ジメチルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３－フェニルー５－メチルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３－(２－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３－(３－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)、トリス(３－(４－ピリジル)ー５－メチルー１－ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(III)等が用いられる。

【0023】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子とクロム化合物とから公知の錯体形成法【例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986)等】により容易に合成することができる。この場合、使用できるクロム化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化クロム(III)、塩化クロム(II)、臭化クロム(III)、臭化クロム(II)、ヨウ化クロム(III)、ヨウ化クロム(II)、フッ化クロム(III)、フッ化クロム(II)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(III)、トリス(１，４－ジオキサン)クロムトリクロライド(III)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(III)、トリス(ピジン)クロムトリクロライド(III)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(III)等が挙げられる。

【0024】前記の多座配位子とクロム化合物を反応させ、クロム錯体を形成させる際のクロム金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン

化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0025】また、錯体形成反応は、－８０℃から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは２０～２００℃である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常１分～４８時間、好ましくは５分～２４時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0026】さらに別述合成法として、上記の方法により合成した三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロムハロゲン錯体を原料に、アルキルアルミノキサンや金属ヒドリド化合物を溶媒中で反応させて、本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体を合成してもよい。

【0027】多座配位子が配位したクロム錯体は、通常固体として沈殿するので、ろ別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行い、次いで乾燥してエチレンの三量体触媒の構成成分の一つであるクロム錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶媒留去、貧溶媒の添加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0028】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位したクロム錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により３つの配位座が占有された６配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(裳華房)】。即ち、多座配位子により３つの配位座が占有された６配位八面体型錯体において、多座配位子が、３つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0029】本発明において使用されるアルキルアルミノキサンは特に限定されるものではないが、下記一般式(4)および/または(5)

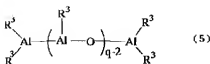
【0030】

【化7】



(4)

【化8】



(ここで、 $R^3$ は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1～20の炭化水素基であり、 $q$ は2～60の整数である。)で表される、アルミニウムと酸素の結合を有するアルミニウムオキシ化合物である。一般式(4)および(5)において、 $R^2$ は各々同一でも異なってもよい。 $R^3$ は、例えば、水素原子、またはメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基などで表すことができる炭素数1～20の炭化水素基である。また、 $q$ は2～60の整数である。用いられるアルキルアルミノキサンの使用量は、クロム錯体1モルに対してアルミニウムが0.1～10000当量であり、好ましくは0.5～8000当量、より好ましくは1～5000当量である。

【0031】本発明において使用されるアルキル基含有化合物は特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(6)



(式中、 $p$ は0< $p$ ≤3であり、 $q$ は0≤ $q$ <3であって、しかも $p+q=1\sim3$ である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、 $R$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、炭素数1～10のアルコキシド基、炭素数6～10のアリール基およびハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0032】上記一般式(6)において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコキシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0033】なお、上記一般式(6)において、 $M$ がAlで、 $p$ と $q$ がそれぞれ1.5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣習的に $Al_2R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0034】上記一般式(6)で示されるアルキル基含有化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 $n$ -ブチルリチウム、 $sec$ -

$n$ -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルプロモマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウム、トリ- $n$ -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。これらのうち入手の容易さおよび活性の面から、トリアルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ブチルアルミニウム、トリ- $n$ -ヘキシルアルミニウムまたはトリ- $n$ -オクチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル基含有化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。用いられるアルキル基含有化合物の使用量は、クロム錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは3～3000当量、より好ましくは5～2000当量である。

【0035】本発明において用いられるアミン化合物およびアミド化合物は特に限定されるものではないが、水素以外の3置換の窒素原子を1個以上有し、3～30個の炭素原子を有する化合物が好適なものとして挙げられる。具体的には、特に限定されるものではないが、トリメチルアミン、トリエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、 $N$ -メチルピロリドン、 $N$ -エチルピロリドン、 $N$ -メチルピロリミド、 $N$ -エチルピロリミド、 $N$ -ノルマルピロリマレイミド、 $N$ -イソプロピルピロリマレイミド、 $N$ -シクロヘキシルマレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド、 $N$ -ブレンマレイミド、 $N$ - $tert$ -ブチルマレイミド、2,6-ジメチルピリジン、 $N$ -メチルアジリジン、4-( $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ)ピリジン(DMAP)、1,8-ビス( $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ)ナフタレン(Proton Sponge)、 $N$ -メチルピロリ、3,5-ジメチル- $N$ -メチルピロリ、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7



(DBU)、N-フェニルピロール、N-エチルピロール、5, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ボルフィン、21H-ボルフィン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチル-21H, 23H-ボルフィン、29H, 31H-フタロシアニン等が挙げられ、好ましくは上記のマレイミド類、ヒリジン類、および精明構造を有するアミン類が挙げられる。さらに、これらのアミン化合物およびアミド化合物は単独のみならず、二種以上を用いることも可能であり、その使用量はクロム錯体に対して0.1~10000等量であり、好ましくは1~5000等量であり、また3~1000等量を用いたとき高い触媒活性を発現するため、より好ましい。

【0036】本発明の三量化触媒は、アミン化合物および/またはアミド化合物の存在下において、クロム錯体とアルキルアルミノキサン、さらに必要に応じてアルキル基含有化合物を原料に、溶液中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0037】この触媒を調製する際のクロム錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶媒1しあたり0.001マイクモル〜100ミモル、好ましくは0.01マイクモル〜10ミモルの濃度で使用される。0.001マイクモルより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆に100ミモルより大きい触媒濃度では触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類および塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また、反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時のクロム錯体濃度をコントロールする旨で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0038】また、アミン化合物および/またはアミド化合物の存在下において、前記のクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させる際の温度は-100〜250℃、好ましくは0〜200℃である。接触時間は特に制限されず、1分〜24時間、好ましくは2分〜2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料および溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0039】本発明のエチレンの三量化反応は、アミン化合物および/またはアミド化合物の存在下において、前記のクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物からなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、アミン化合物および/またはアミド化合物とクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいはアミン化合物および/またはアミド化合物とクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法が例示され、また、アミン化合物および/またはアミド化合物とクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいはアミン化合物および/またはアミド化合物とクロム錯体とアルキルアルミノキサンとアルキル基含有化合物を前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が例示される。なお、これらの混合順序は特に制限されない。

【0040】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100〜250℃であるが、好ましくは0〜200℃である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で0.01〜3000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0.1〜3000kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は、5秒〜6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレン三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0041】本発明におけるエチレンの三量化反応は、図1式、半図式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の洗剤液を添加して反応を停止させることができる。失活したクロム触媒は公知の脱炭処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0042】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0043】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分

光光度計 (FTIR-8100) を用いて、ヌジオール法で測定した。

【0044】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液中に含まれる炭素数4〜8の生成物の定量は、GLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度280℃、検出器温度280℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.2mL注入した後、カラムの温度を40℃から250℃まで昇温することにより行った。

【0045】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 TC-1のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度300℃、検出器温度300℃に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を1.4mL注入した後、カラムの温度を50℃から300℃まで昇温することにより行った。

【0046】気体中に含まれる生成物は、クロムパック製  $Al_2O_3/KCl$  のカラムを装着した島津製作所製ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度200℃、検出器温度200℃およびカラム温度120℃に設定し、絶対検量線法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を0.2mL注入することにより行った。

【0047】参考例1  
内容積100mLのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3, 5-ジメチル-1-ビザゾリル) メタン 126mg、トリス (テトラヒドロフラン) クロマトクロライド (I11) 143mg、テトラヒドロフラン20mLを加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビザゾリル) メタンクロマトクロライド (I11) を得た (IR (ヌジオール) :  $1565\text{ cm}^{-1}$ )。以下、この錯体を錯体Aと称する。

【0048】参考例2  
内容積100mLのシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970) に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス (3-フェニル-5-メチル-1-ビザゾリル) メタン 346mg、

トリス (テトラヒドロフラン) クロマトクロライド (I11) 255mg、テトラヒドロフラン5mLとトルエン20mLを加え、窒素雰囲気下で24時間95℃で攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス (3-フェニル-5-メチル-1-ビザゾリル) メタンクロマトクロライド (I11) を得た (IR (KBr) :  $1566\text{ cm}^{-1}$ )。以下、この錯体を錯体Bと称する。

【0049】比較例1〜2  
温度計および攪拌装置を備えた内容積300mLのステンレス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1で合成した錯体Aとトルエン60mLを入れ、混合攪拌した。攪拌速度を1000rpmに調整後、さらにメチルアルミニウムもしくはメチルアルミニウムとトリ-n-オクチルアルミニウムを加え、混合攪拌を30分を行った。

【0050】次いで、反応容器を80℃に加熱し、反応容器内の圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0051】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

【0052】実施例1〜4  
温度計および攪拌装置を備えた内容積300mLのステンレス製耐圧反応容器に、窒素下で、参考例1と参考例2で合成した錯体Aまたは錯体BとN-フェニルメイルミドとトルエン60mLを加えた後、アルキルアルミニウムもしくはアルキルアルミニウムとアルキル基含有化合物を入れ、混合攪拌を30分行った。

【0053】次いで、反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1000rpmに調整後、反応容器内の圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、エチレンの三量化反応を開始した。以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。その後、反応容器中に水を窒素で圧入することにより触媒を失活させて反応を停止した。

【0054】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液および回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。反応条件および結果を表1、表2に示す。

【0055】

【表1】

表1 エチレンの重合反応の仕込み組成

| 実験番号 | N-ヘキシルマレイミド <sup>(*)</sup><br>(N/Cy-モル比) | アルキルアルミノキサン <sup>(*)1</sup><br>(Al/Cy-モル比) | アルキル基含有化合物 <sup>(*)2</sup><br>(Al/Cy-モル比) |
|------|--|--|---|
| 比較例1 | なし                                       | 1800(*4)                                   | 1800(*3)                                  |
| 比較例2 | なし                                       | 3600(*6)                                   | なし  |
| 実施例1 | 5  | 1800(*4)                                   | 1800(*3)                                  |
| 実施例2 | 5  | 3600(*6)                                   | なし  |
| 実施例3 | 5  | 3600(*6)                                   | なし  |
| 実施例4 | 5  | 1800(*4)                                   | 1800(*6)                                  |

(\*)1メチルアルミノキサン使用、(\*)2トリアルキルアルミニウム使用(表2即注の反応条件の項を参照)。

(\*)30.34mmol/L溶液を1.6mL使用、(\*)40.90mmol/L溶液を9.8mL使用、(\*)50.174mmol/L溶液を6.2mL使用。

(\*)60.34mmol/L溶液を1.6mL使用。

【表2】

表2 エチレンの重合反応の結果

| 実験番号 | 1-ヘキセン/活性   |             | N-ヘキセン/生成物<br>(wt%) | オリゴマー/分率 (wt%) |                |                   | $\alpha$ -ブテン(*)1<br>(wt%) |
|------|---|-------------|---------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------------------|
|      | log <sub>10</sub> (C <sub>0</sub> /C <sub>1</sub> ) | [g/L]-[g/L] |                     | C <sub>0</sub> | C <sub>1</sub> | C <sub>0</sub> 以上 |                            |
| 比較例1 | 20.7  | 51.4        | 1.2                 | 0.3            | 87.2           | 19.9              | 89.8                       |
| 比較例2 | 24.5  | 61.2        | 2.1                 | 0.3            | 92.3           | 1.4               | 99.9                       |
| 実施例1 | 28.2  | 70.0        | 1.7                 | 0.3            | 88.6           | 11.1              | 89.9                       |
| 実施例2 | 27.3  | 68.8        | 2.0                 | 0.4            | 95.7           | 8.8               | 99.9                       |
| 実施例3 | 33.2  | 92.7        | 0.1                 | 0.1            | 93.0           | 6.1               | 99.8                       |
| 実施例4 | 32.1  | 78.7        | 0.1                 | 0.1            | 95.0           | 4.9               | 99.8                       |

反応条件：比較例1と実施例1について、触媒0.3μmol、エチレン(40g/cm<sup>2</sup>)、トリ-n-オクタアルミニウム、60℃、30分、攪拌速度(1000rpm)。

反応条件：比較例2と実施例2について、触媒0.3μmol、エチレン(40g/cm<sup>2</sup>)、60℃、30分、攪拌速度(1000rpm)。

反応条件：実施例3について、触媒0.3μmol、エチレン(40g/cm<sup>2</sup>)、80℃、30分、攪拌速度(1000rpm)。

反応条件：実施例4について、触媒0.3μmol、エチレン(40g/cm<sup>2</sup>)、トリ-iso-ブチルアルミニウム、60℃、30分、攪拌速度(1000rpm)。

(\*)10.5g/Lはモノ中の1-ヘキセン分率

【発明の効果】本発明によれば、アミン化合物および／またはアミド化合物と、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位したクロム錯体とアルキルアルミノキサン、あるいは当該クロム錯体とアルキルアルミノキサン

とアルキル基含有化合物からなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

Dターム(参考) 4G069 A06 BA21A BA21B BA27A  
BA27B BC16A BC16B BC58A  
BC58B BE01A BE05A BE05B  
BE13A BE13B BE14A BE19A  
BE19B BE21A BE25A BE32A  
BE33A BE34B BE35A BE37A  
BE37B BE38A BE38B BE40A  
BE45A BE46B BE48A C847  
4H006 A02 AC21 BA14 BA47 BA51  
BA63 BA81  
4H039 CA19 CL19